

⑨ 日本国特許庁(JP)

⑩ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A)

平1-218635

⑬ Int. Cl.⁴

識別記号

庁内整理番号

⑭ 公開 平成1年(1989)8月31日

B 01 J 21/06
B 01 D 53/32
53/34

1 1 6

Z-8017-4G
8014-4D
B-8014-4D※

審査請求 未請求 請求項の数 11 (全8頁)

⑮ 発明の名称 脱臭剤・脱臭剤の製造方法・脱臭方法・脱臭装置およびこの脱臭装置を備えた冷凍サイクル装置

⑯ 特 願 昭63-47141

⑰ 出 願 昭63(1988)2月29日

⑱ 発 明 者 川 越 博 茨城県日立市久慈町4026番地 株式会社日立製作所日立研究所内

⑲ 発 明 者 加 藤 明 茨城県日立市久慈町4026番地 株式会社日立製作所日立研究所内

⑳ 発 明 者 山 下 寿 生 茨城県日立市久慈町4026番地 株式会社日立製作所日立研究所内

㉑ 出 願 人 株式会社日立製作所 東京都千代田区神田駿河台4丁目6番地

㉒ 代 理 人 弁理士 鶴 沼 辰之 外1名
最終頁に続く

明 細 書

1. 発明の名称

脱臭剤・脱臭剤の製造方法・脱臭方法・脱臭装置およびこの脱臭装置を備えた冷凍サイクル装置

2. 特許請求の範囲

1. 吸着剤と光触媒とを含んでなることを特徴とする脱臭剤。

2. 吸着剤と、光触媒と、IIa・IIIa・IVa・Va・VIa・VII・Ib・IIb・IIIb・IVb族の少なくとも1種の元素を含有する第2成分と、を含んでなることを特徴とする脱臭剤。

3. 前記吸着剤が、活性炭・アルミナ・シリカの少なくとも1種であり、前記光触媒が、TiO₂・SnO₂・ZnOの少なくとも1種であり、前記第2成分は、Cu・Zn・La・Mo・V・Sr・Ag・Ba・Ce・Sn・Fe・W・Pt・Pd・Mg・Alの少なくとも1種を含有するものであることを特徴とする請求項1または2記載の脱臭剤。

4. 前記光触媒が5～50重量%含有されてなることを特徴とする請求項1～3のいずれかに記載の脱臭剤。

5. 前記第2成分が、0.5～40重量%含有されてなることを特徴とする請求項2または3記載の脱臭剤。

6. 多孔状に形成されてなることを特徴とする請求項1～5のいずれかに記載の脱臭剤。

7. 混合物を焼結して多孔状に形成することを特徴とする請求項1～6のいずれかに記載の脱臭剤の製造方法。

8. 請求項1～6のいずれかに記載の脱臭剤に紫外線を照射することを特徴とする脱臭方法。

9. 空気循環経路に設けられた紫外線照射手段の周囲に、請求項1～6のいずれかに記載の脱臭剤が配置されてなることを特徴とする脱臭装置。

10. 紫外線照射手段が空気循環経路に設けられてなり、かつ該空気循環経路の上流側に請求項1～6のいずれかに記載の脱臭剤が配置され、下流側に吸着剤が配置されたことを特徴とする

脱臭装置。

11. 請求項10または11記載の脱臭装置を備えた冷蔵庫、空気調整器等の冷凍サイクル装置。

3. 発明の詳細な説明

〔産業上の利用分野〕

本発明は、冷蔵庫・空気調整器等の冷凍サイクル装置に用いられる脱臭剤・脱臭方法・脱臭装置、または脱臭剤の製造方法さらに、この脱臭装置を備えた冷凍サイクル装置に関するものである。

〔従来の技術〕

従来、冷蔵庫・空気調整器等の冷凍サイクル装置の脱臭剤としては、活性炭が用いられていた（例えば実開昭47-22566号）。

また、 TiO_2 等の光触媒を備え、この光触媒に紫外線を照射して、空気中に含まれる悪臭成分を分解することにより脱臭をおこなう従来例も存在していた。

さらに、オゾン発生装置およびオゾン反応装置を備え、発生するオゾンにより悪臭成分を分解して、脱臭をおこなう従来例も存在していた（例え

ば特開昭61-93381号、実開昭61-205381号）。

〔発明が解決しようとする課題〕

しかしながら、上記活性炭を用いた従来例では、湿度の高い悪臭ガスが存在する場合には、活性炭の吸着能力が飽和し、脱臭効果を短時間しか維持できないという課題があった。

また、光触媒に紫外線が照射して脱臭をおこなう従来例では、光触媒に紫外線を常時照射しなければならず、また光触媒は紫外線照射手段の一方側にしか設けられていないため、触媒反応効率が十分でなく、そのために脱臭効率が低いという課題があった。

本発明は係る問題点を解決するために、脱臭効果を長時間維持でき、かつ脱臭効率が高い脱臭剤、その製造方法・脱臭方法・脱臭装置およびこの脱臭装置を備えた冷凍サイクル装置を提供することをその目的としている。

〔課題を解決するための手段〕

上記目的を達成するために、本発明に係る脱臭

- 3 -

剤は、吸着剤と光触媒とを含んで成ることを特徴とするものである。また、これらにIIa・IIIa・IVa・Va・VIa・VIIa・Ib・IIb・IIIb・IVb族の少なくとも1種の元素を含有する第2成分が含まれることを特徴とするものである。さらに、多孔状に形成されてなることを特徴とするものである。

さらに、上記目的を達成するために、本発明に係る脱臭剤の製造方法は、上記脱臭剤の成分の混合物を焼結して多孔状に形成することを特徴とするものである。

また、上記目的を達成するために、本発明に係る脱臭方法は、上記脱臭剤に紫外線を照射することを特徴とするものである。

また、上記目的を達成する本発明に係る脱臭装置は、空気循環経路に設けられた紫外線照射手段の周囲に、上記脱臭剤が配置されたことを特徴とするものである。さらに、紫外線照射手段が空気循環道に設けられてなり、かつこの経路の上流側には上記脱臭剤が配置され、下流側には吸着剤が配置されてなることを特徴とするものである。

- 5 -

- 4 -

さらに、上記目的を達成する本発明に係る冷凍サイクル装置は、上記脱臭装置を備えたことを特徴とするものである。

上記本発明に係る脱臭剤において、吸着剤としては、活性炭・アルミナ・シリカの少なくとも1種を用いることができる。また上記光触媒としては、 TiO_2 ・ SnO_2 ・ ZnO 等のn型半導体の少なくとも1種を用いることができる。また、上記第2成分としては、Cu・Zn・La・Mo・V・Sr・Ag・Ba・Ce・Sn・Fe・W・Pt・Pd・Mg・Alの少なくとも1種を含有するものであることが望ましい。第2成分としては単体またはこれらの硝酸塩・酸化物・塩化物・硫酸塩の化合物であってもよい。

上記本発明に係る脱臭剤に用いられる光触媒は、5～50重量%含有されることが望ましい。5重量%未満では、悪臭成分の分解の効率が低下し、一方50重量%を超えると總体的に吸着剤の量が減るために、吸着能力が低下する。

上記本発明に係る吸着剤に用いられる第2成分

- 6 -

は、0.5～40重量%含有されることが望ましい。0.5重量%未満では、悪臭成分を分解する効率が低下し、一方40重量%を超えると、相対的に吸着剤および光触媒の量が低下するために、分解活性および吸着能力が低下するためである。

本発明に係る脱臭剤の形状は、ハニカム状、板状、網状、ペレット状の多孔状であることが望ましい。これは、多孔状にすることにより脱臭剤内を悪臭成分を含んだ空気を導入することができ、かつ多孔状とすることにより悪臭成分と脱臭剤との接触面積を大きくすることができるからである。

上記本発明に係る脱臭剤の製造方法としては、上記本発明に係る脱臭剤の成分の混合物を焼結するものであり、焼結温度は500℃以下が望ましい。500℃以下の焼結で、安定した光触媒活性が得られるからである。また、その他の製法としては、光触媒または光触媒と第2成分の混合物を吸着剤に担持させることによりおこなうこともできる。

上記吸着剤に用いられる光触媒の原料として、

例えばTiO₂を例にとると、酸化チタン、含水酸化チタン、四塩化チタン、硫酸チタン、有機チタン化合物等を用いることができる。

上記のような脱臭剤の調製法としては、通常使用される沈澱法、混懸法、含浸法、蒸発乾固法等を使用することができる。このような脱臭剤によって分解かつ吸着される悪臭成分は、硫黄化合物、有機化合物および窒素化合物等である。

〔作用〕

上記本発明に係る吸着剤と光触媒とを含んでなる脱臭剤によれば、悪臭成分ガスが、吸着剤に吸着され、紫外光が照射され、つまり、バンドギャップ以上のエネルギー光が光触媒に照射されることにより励起され、伝導帯に電子（又はラジカル）が生じ、価電子帯に正孔（又はラジカル）が生ずる。この電子および正孔（又はラジカル）が光触媒粒子内を拡散し、表面に達すると悪臭成分との間で電子の授受があり、悪臭成分が分解される。このような本発明に係る脱臭剤によれば、悪臭成分ガスが、吸着剤に吸着され、悪臭成分を吸着剤

- 7 -

に吸着した状態で光触媒において、悪臭成分を分解しているために、光触媒単独で悪臭成分を分解する場合に比べ、分解効率が高くなるとともに、吸着効率を長時間維持できる結果、脱臭効率が向上する。すなわち、紫外光が照射されると、その光エネルギーにより吸着剤中に吸着された悪臭成分が蒸発して、光触媒内の細孔に至り、分解されるものである。

このような脱臭剤にさらに前記第2成分を加えると、光触媒の分解効率が向上し、この結果脱臭効率を長時間維持することができる。

上記脱臭剤の形状を前記のごとく多孔状にすることにより、悪臭成分と脱臭剤との接触面積が大きくなり、脱臭効率が向上する。

また上記脱臭剤に紫外線を照射することにより、悪臭成分を高い分解効率のもので分解でき、その結果脱臭効果の高い脱臭方法を提供できる。

また、上記脱臭剤の基本成分の混合物を焼結して多孔状にする脱臭剤の製造方法によれば、脱臭剤と光触媒または光触媒と第2成分との混合物を

- 8 -

コーティングした場合は、光触媒等が吸着剤の表面にしか存在しないことにより、吸着剤に吸着された悪臭成分のうち光触媒等が存在していない内部に吸着された悪臭成分は分解されずに残存してしまうのに対して、悪臭成分をすべて分解することができる。

紫外線照射手段の周囲に上記脱臭剤を配置した脱臭装置では、紫外光をすべて脱臭反応に利用することができるために脱臭効率が向上する。

また上流側に上記脱臭剤を配置し、下流側に吸着剤を配置した脱臭装置によれば、悪臭成分の分解生成物、例えば、硫黄、アルコール等の比較的有害な物質が下流の吸着層で吸着できる。

さらに、このような脱臭装置を備えた冷蔵庫・空気調節器の冷凍サイクル装置は、装置内を循環する空気の脱臭を確実におこなうことができる。

〔実施例〕

次に本発明の実施例について説明する。

（実施例1）

次に示す実施例は、本発明に係る脱臭剤を作成

- 9 -

- 10 -

し、この脱臭剤の吸着能力を試験した結果について示したものである。

実施例脱臭剤 1

含水酸化チタン (TiO_2 30%) 100g に酸化第1錫 19g を溶かした水溶液を添加して、よく混合する。この混合ゾルに蒸溜水を添加して希釈し、コーティング剤とする。このコーティング剤を活性炭ハニカム担体 (多孔質) ($20 \times 45 \times 90$) に3~5回の回数に分けてコーティングする。このコーティング後は150℃で乾燥する。乾燥後は300℃で2時間焼成して、脱臭剤 1とした。この脱臭剤は、活性炭担体に対し、 TiO_2 が30重量%、 SnO_2 が10重量%含有されているものである。

実施例脱臭剤 2

含水チタン 100g に蒸溜水を添加して希釈し、コーティング剤とする。このコーティング剤を活性炭ハニカム担体に3~5回に分けてコーティングする。このコーティング後は150℃で乾燥する。乾燥後は300℃で2時間焼成して吸着剤 2

とした。この吸着剤は活性炭担体に対し、 TiO_2 を30重量%含有している。

実施例脱臭剤 3~5

脱臭剤 1 の調整において、酸化錫の添加量を種々変えて脱臭剤 3~5 を調整した。それぞれの脱臭剤中の酸化錫の含有量は次の通りである。

脱臭剤 3 TiO_2 - SnO_2 (1重量%)

脱臭剤 4 TiO_2 - SnO_2 (5重量%)

脱臭剤 5 TiO_2 - SnO_2 (20重量%)

比較例脱臭剤 1

上記脱臭剤 2 の調整法において、含水チタンをコーティングしない活性炭ハニカム担体を比較例脱臭剤 1 とした。

実施例脱臭剤 6~20

酸化第1錫の代りに、それぞれ硝酸銅、硝酸ランタン、モリブデン酸アンモニウム、硫酸亜鉛、酸化第2鉄、メタバナジン酸アンモニウム、硝酸ストロンチウム、硝酸リン、塩化白金酸、硝酸マグネシウム、硝酸パラジウム、硝酸アルミニウム、硝酸バリウム、硝酸セリウム、パラタングステン

酸アンモニウムを用いて実施例脱臭剤 6~20 を得た。

破過時間の測定

調整した上記脱臭剤を箱型ケースに設置し、箱型ケース内に悪臭ガス成分があるジメチルサルファイド (500ppm の模擬ガス) を流した。ハニカム状の上記脱臭剤に模擬ガスを飽和吸着に達するまで流して劣化させた後、4W のキセノンランプで250nm の紫外光を照射させて、模擬ガスを分解、脱着させた後、再び模擬ガスを流して、ジメチルサルファイドの流出をガスクロマトグラフで分析した。

脱臭剤の能力は、光照射前後のジメチルサルファイドの破過時間により求めた。したがって、破過時間が長く照射前後の差の少ないほど分解活性が高いことになる。なお、ここにおいて破過時間とは、横軸に時間を取り、縦軸に悪臭成分ガスの吸着量 (触媒 1g 当り) のグラフをとった場合に、ある時間を境にして吸着量がプラトーになる場合の、その時間をいう。

破過時間の測定結果を次の第1表に示す。

第1表

実施例脱臭剤	破 過 時 間 (分)					
	00	20	40	60	80	100
1 TiO_2 - SnO_2	光照射前					
2 TiO_2	光照射後					
3 TiO_2 - SnO_2 (1%)						
4 TiO_2 - SnO_2 (5%)						
5 TiO_2 - SnO_2 (20%)						
6 TiO_2 - CuO						
7 TiO_2 - ZnO						
8 TiO_2 - Fe_2O_3						
9 TiO_2 - La_2O_3						
10 TiO_2 - MoO_3						
11 TiO_2 - V_2O_5						
12 TiO_2 - SrO						
13 TiO_2 - Ag_2O						

ない活性炭部分が生じるのに対して、前記実施例脱臭剤 2 1 では、光触媒と吸着剤との混合物をハニカム状に成形しているため、光触媒と吸着剤とが均一に接触して、吸着剤に吸着された悪臭ガス成分を光触媒で確実に分解することができるためである。

実施例脱臭剤 2 2

実施例脱臭剤 2 1 と同様に活性炭と含水 TiO_2 ゼルを混合し、これに PVA を添加した混合物のスラリーを、金網に塗布して乾燥後、500℃で焼成し、板状脱臭剤とした。実施例脱臭剤 2 1 と同じ重量だけこの脱臭剤を用いて、同じ方法により、飽和時間 $T_s \cdot T_a$ を測定した。このときの飽和吸着量は 2% であった。この $T_s \cdot T_a$ を第 2 表に示す。第 2 表から判るように脱臭剤の形状が板状であっても、実施例脱臭剤 2 1 のハニカム状の場合と同様の効果を有する。

以上本実施例では脱臭剤の形状としてハニカム状または板状について説明したが、その他ペレット状に構成することもできる。この場合はペレ

ット状の脱臭剤の複数個を、一定の容器につめて、この容器に悪臭ガスを導通することによって脱臭をおこなうものである。

(実施例 3)

本実施例では紫外線照射手段の周囲に上記脱臭剤を配置してなる脱臭装置の一実施例について説明する。

第 1 図はその一実施例に係る脱臭装置の横断面構成図を示したものである。

第 1 図において、箱型脱臭ケース 1 内には紫外線照射手段としての紫外線ランプ 2 が設けられている。この紫外線ランプ 2 は、外部からの空気導入経路の途中に設けられてなり、この紫外線ランプ 2 の上流側及び下流側すなわち紫外線ランプ 2 の正面および背面には、上記脱臭剤が配置された脱臭剤層 3 が設けられている。この脱臭剤層 3 の下流側には、吸気ファン 4 が設けられている。

このように構成された脱臭装置では、吸気ファン 4 の回転により、悪臭ガスを含んでなる空気 A が、脱臭剤層 3 を通過して悪臭ガス成分が吸着さ

れ、紫外線ランプ 2 の作用により、分解される。この結果脱臭された空気 C が、系外に供給されることになる。

上記本実施例によれば、紫外線ランプ 2 からの紫外光を、その正面と背面に設けられた脱臭剤層で効率よく利用することができるために、脱臭効率が向上するとともに、脱臭剤層 3 を 2 重に設けていることから、悪臭成分を確実に吸着、分解して脱臭効果を長時間にわたって維持することができる。

(実施例 4)

本実施例では、上記脱臭剤 3 の下流側に、吸着層 4 が設けられた脱臭装置の一実施例について説明する。第 2 図はその一実施例に係る脱臭装置の横断面構成図を示したものである。

第 2 図において、第 1 図と同一の部分については同一の符号を付しその説明を省略する。第 2 図に示す脱臭装置では、紫外線ランプ 2 の下流側に上記脱臭剤層 3 を設け、さらにその下流に吸着層 2 0 が設けられている。本実施例では、紫外線ラ

ンプ 2 の照射により、脱臭剤層 3 の光触媒が励起されて悪臭成分が分解し、分解ガス B が生成する。この分解ガス B は、下流側の吸着層 4 においてほぼ完全に吸着され、確実に脱臭された空気 C となる。

空気中に含まれる悪臭成分として、イオウ化合物、窒素化合物、有機化合物等があるが、これらは前述のごとく脱臭剤層 3 で分解される。この分解後のガスは悪臭でない半面、ときによっては有害な場合もある。そこで、下流側に吸着層 2 0 を設けることにより、悪臭成分の分解生成物をほぼ完全にここで吸着することができる。したがって、完全に脱臭されることになる。

なお、紫外線ランプ 2 の照射は、間欠点燈と、連続点燈と、あるいは外部より人為的に点燈するように構成することもできる。

次に上記第 2 図で説明した脱臭装置を用いて、脱臭性能を調べた。この試験は、悪臭ガスの模擬ガス（ジメチルサルファイド 500 ppm - N_2 ）を用いた。第 3 図にその結果を示す。

第3図に示すように、模擬ガスを空気脱臭装置に流通させると、時間の経過に従い模擬ガス濃度は増加し、遂には飽和吸着に対して流出する。流出後のガスの分析は、ガスクロマトグラフを用いた。次に、紫外線ランプを照射すると、第2図に示すごとく、吸着層出口の模擬ガスが長時間にわたって流出せず、本実施例による脱臭装置の脱臭性能が良好であることが判った。

〔発明の効果〕

以上説明したように、本発明に係る吸着剤と光触媒とを含んでなる脱臭剤によれば、悪臭成分ガスを吸着し、次いでこれを分解することができるために、脱臭効率が向上し、かつ脱臭効果を長期間にわたって維持することができる。

また、光触媒の活性を向上させる第2成分が添加された本発明によれば、悪臭成分の分解効率がさらに向上し、脱臭効果を長期にわたって維持することができる。

また、上記脱臭剤が多孔状に形成されてなる本発明によれば、脱臭剤中に空気の流通が良好にな

り、かつ悪臭成分ガスと脱臭剤との接触面積が向上し、脱臭効果が向上する。

また、脱臭剤の各成分の混合物を焼結して多孔状に形成してなる本発明によれば、吸着剤と光触媒とが均一に混合するために、吸着した悪臭成分を完全に分解することができる。

また、上記このような脱臭剤に紫外線を照射してなる本発明に係る脱臭方法によれば、悪臭成分ガスを長期にわたって効率よく分解し、脱臭することができる。

また、空気循環経路に設けられた紫外線照射手段の周囲に、上記脱臭剤を配置した本発明によれば、紫外線の脱臭剤に当たる面積が大きくなり、脱臭効率が向上する。

また、空気循環経路の上流側に上記脱臭剤を設け、下流側に吸着剤を配置した本発明にかかる脱臭装置によれば、吸着剤で分解された悪臭成分ガスの分解生成物を、吸着剤でほぼ完全に除去できる結果、完全な脱臭をおこなうことができる。

さらに、このような脱臭装置を備えた冷蔵庫、

- 23 -

空気調和器等の冷凍サイクル装置に係る本発明によれば、このような装置の脱臭を完全におこなうことができるため、装置の利用性が向上する。

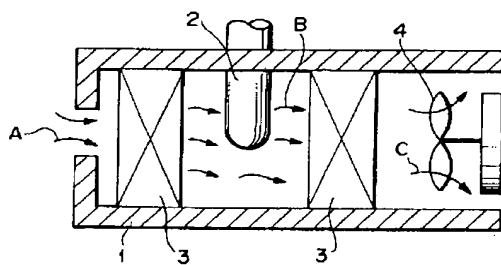
4. 図面の簡単な説明

第1図は、本発明に係る脱臭装置の一実施例を示す横断面構成図、第2図はこの脱臭装置の他の実施例を示す横断面構成図、第3図は第2図の装置を用いて脱臭性能を調べた結果を示すグラフである。

- 1…箱型脱臭ケース
- 2…紫外線ランプ
- 3…脱臭剤層
- 4…吸気ファン
- 20…吸気層

代理人 駒 沼 辰 之

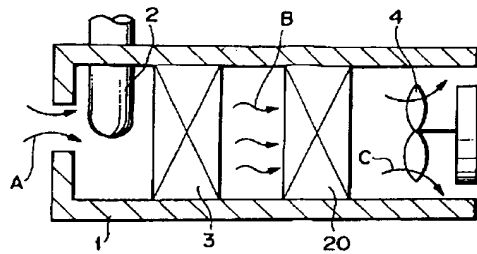
第 1 図



- 1: 箱型脱臭ケース
- 2: 紫外線ランプ
- 3: 脱臭剤層
- 4: 吸気ファン
- A: 悪臭ガス
- B: 分解ガス
- C: 脱臭ガス

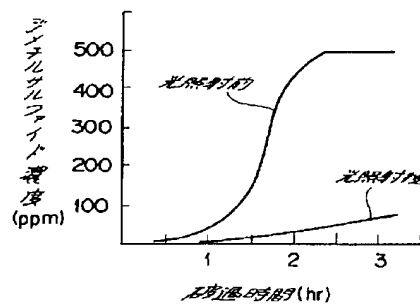
- 25 -

第 2 図



20: 20番地

第 3 図



第 1 頁の続き

⑤Int. Cl. 4	識別記号	庁内整理番号	
B 01 D 53/34	1 1 6	Z-8014-4D	
		H-8516-4D	
B 01 J 20/28		Z-6939-4G	
		Z-8017-4G	
		Z-8017-4G	
		Z-8017-4G	
F 25 D 23/00	3 0 2	M-7711-3L	
⑫発明者 本地 章 夫		茨城県日立市久慈町4026番地	株式会社日立製作所日立研
		究所内	
⑫発明者 渡 辺 紀 子		茨城県日立市久慈町4026番地	株式会社日立製作所日立研
		究所内	
⑫発明者 館 隆 広		茨城県日立市久慈町4026番地	株式会社日立製作所日立研
		究所内	
⑫発明者 加 茂 友 一		茨城県日立市久慈町4026番地	株式会社日立製作所日立研
		究所内	
⑫発明者 中 礼 司		栃木県下都賀郡大平町富田800番地	株式会社日立製作所
		栃木工場内	
⑫発明者 角 田 照 夫		栃木県下都賀郡大平町富田800番地	株式会社日立製作所
		栃木工場内	

平成 3. 7. 2 発行

手形発付正印

平成 3 年 3 月 7 日

特許法第 17 条の 2 の規定による補正の掲載

平 3. 7. 2 発行

昭和 63 年特許願第 47141 号(特開平
1-218635 号, 平成 1 年 8 月 31 日
発行 公開特許公報 1-2187 号掲載)につ
いては特許法第 17 条の 2 の規定による補正があっ
たので下記のとおり掲載する。 2 (1)

Int. Cl. ⁵	識別 記号	庁内整理番号
B01J 21/06		Z-8017-4G
B01D 53/32		8014-4D
53/34	116	B-6953-4D
	116	Z-6953-4D
53/36		H-8616-4D
B01J 20/28		Z-6939-4G
23/00		Z-8017-4G
23/06		Z-8017-4G
23/14		Z-8017-4G
F25D 23/00	302	M-6420-3L

特許庁長官 殿

1. 事件の表示

昭和 63 年特許願第 47141 号

2. 発明の名称

脱臭剤・脱臭剤の製造方法・脱臭方法・脱臭装置
およびこの脱臭装置を備えた冷凍サイクル装置

3. 補正をする者

事件との関係 特許出願人

名称 (510) 株式会社 日立製作所

4. 代理人

住所 東京都新宿区西新宿一丁目 25 番 1 号
(〒163 新宿センタービル内私書箱第 4011 号)

鶴沼特許事務所

電話(03)3344-5321(代表)

氏名 弁理士(6697) 鶴沼辰之



5. 補正命令の日付

自 発

6. 補正により増加する請求項の数 5

特許六

7. 補正の対象

明細書の特許請求の範囲の欄、

明細書の発明の詳細な説明の欄。

8. 補正の内容

- (1) 特許請求の範囲を別紙のとおり改める。
- (2) 明細書第 5 頁第 1 行の「とを含んで成る」を『との混合物を焼結してなる』に改める。
- (3) 明細書第 5 頁第 5 行から第 6 行の「さらに、……なること」を『さらに、吸着剤と光触媒との混合物は、多孔質吸着剤の表面に酸化チタンまたは酸化チタンと特定の添加物との混合物を被覆してなること』に改める。
- (4) 明細書第 12 頁第 15 行の「塩化第 1」を『酸化第 1』に改める。
- (5) 明細書第 21 頁第 12 行から第 13 行の「吸着層 4」を『吸着層 20』に改める。
- (6) 明細書第 22 頁第 3 行の「吸着層 4」を『吸着層 20』に改める。

以 上

特許請求の範囲

1. 吸着剤と光触媒との混合物を焼結してなることを特徴とする脱臭剤。
2. 吸着剤と、光触媒と、II a・III a・IV a・V a・VI a・VII b・II b・III b・IV b 族の少なくとも 1 種の元素を含有する第 2 成分との混合物を焼結してなることを特徴とする脱臭剤。
3. 吸着剤と光触媒との混合物は、多孔質吸着剤の表面に酸化チタンを被覆してなることを特徴とする請求項 1 または 2 記載の脱臭剤。
4. 吸着剤と光触媒との混合物は、多孔質吸着剤の表面に 30 重量%の酸化チタンと 10 重量%の酸化錫との混合物を被覆してなることを特徴とする請求項 1 または 2 記載の脱臭剤。
5. 前記吸着剤が、活性炭・アルミナ・シリカの少なくとも 1 種であり、前記光触媒が、TiO₂・SnO₂・ZnO の少なくとも 1 種であり、前記第 2 成分は、Cu・Zn・La・Mo・V・Sr・Ag・Ba・Ce・Sn・Fe・W・Pt・Pd・Mg・Al の少なくとも 1 種を含有

平成 3. 7. 2 発行

- するものであることを特徴とする請求項 1, 2, 3 または 4 記載の脱臭剤。
6. 吸着剤と光触媒との混合物は、多孔質吸着剤の表面に 30 重量%の酸化チタンと 1 重量%の酸化錫との混合物を被覆してなることを特徴とする請求項 1 または 2 記載の脱臭剤。
7. 吸着剤と光触媒との混合物は、多孔質吸着剤の表面に 30 重量%の酸化チタンと 5 重量%の酸化錫との混合物を被覆してなることを特徴とする請求項 1 または 2 記載の脱臭剤。
8. 吸着剤と光触媒との混合物は、多孔質吸着剤の表面に 30 重量%の酸化チタンと 20 重量%の酸化錫との混合物を被覆してなることを特徴とする請求項 1 または 2 記載の脱臭剤。
9. 吸着剤と光触媒との混合物は、多孔質吸着剤の表面に、硝酸銅、硝酸ランタン、モリブデン酸アンモニウム、硝酸亜鉛、塩化第 2 鉄、メタバナジン酸アンモニウム、硝酸ストロンチウム、硝酸リン、塩化白金酸、硝酸マグネシウム、硝酸パラジウム、硝酸アルミニウム、硝酸バリウム、硝酸セリウム、パラタングステン酸アンモニウムのうちいずれか 1 つのものと酸化チタンとの混合物を被覆してなることを特徴とする請求項 1 または 2 記載の脱臭剤。
10. 前記光触媒が 5 ~ 50 重量%含有されてなることを特徴とする請求項 1 ~ 9 のいずれかに記載の脱臭剤。
11. 前記第 2 成分が、0.5 ~ 40 重量%含有されてなることを特徴とする請求項 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8 または 9 記載の脱臭剤。
12. 混合物を焼結して多孔状に形成することを特徴とする請求項 1 ~ 11 のいずれかに記載の脱臭剤の製造方法。
13. 請求項 1 ~ 11 のいずれかに記載の脱臭剤に紫外線を照射することを特徴とする脱臭方法。
14. 空気循環経路に設けられた紫外線照射手段の周囲に、請求項 1 ~ 11 のいずれかに記載の脱臭剤が配置されてなることを特徴とする脱臭装置。
15. 紫外線照射手段が空気循環経路に設けられてなり、かつ該空気循環経路の上流側に請求項 1 ~ 11 のいずれかに記載の脱臭剤が配置され、下流側に吸着剤が配置されたことを特徴とする脱臭装置。
16. 請求項 14 または 15 記載の脱臭装置を備えた冷蔵庫、空気調整器等の冷凍サイクル装置。

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 01-218635
(43)Date of publication of application : 31.08.1989

(51)Int. Cl. B01J 21/06
B01D 53/32
B01D 53/34
B01D 53/36
B01J 20/28
B01J 23/00
B01J 23/06
B01J 23/14
F25D 23/00

(21)Application number : 63-047141 (71)Applicant : HITACHI LTD
(22)Date of filing : 29.02.1988 (72)Inventor : KAWAGOE HIROSHI
KATO AKIRA
YAMASHITA HISAO
HONCHI AKIO
WATANABE NORIKO
TATE TAKAHIRO
KAMO YUICHI
NAKA REIJI
TSUNODA TERUO

(54) DEODORIZING AGENT, ITS MANUFACTURING METHOD, DEODORIZING METHOD, DEODORIZING APPARATUS AND REFRIGERATION CYCLE APPARATUS WITH SAID DEODORIZING APPARATUS

(57)Abstract:

PURPOSE: To aim at the retention of deodorizing efficacy for many hours and attainment of a high deodorizing efficiency, by using a deodorizing agent containing adsorbent and photocatalyst.

CONSTITUTION: A deodorizing agent consists of an adsorbent and a photocatalyst. A second component containing at least one element of the groups IIa, IIIa, IVa, Va, VIa, VII, Ib, IIb, IIIb and IVb is contained in said deodorizing agent. Said adsorbent may be any one of activated charcoal, alumina and silica, said photocatalyst any one of TiO₂, SnO₂ and ZnO and said second component any one of Cu, Zn, La, Mo, V, Sr, Ag, Ba, Ce, Sn, Fe, W, Pt, Pd, Mg and Al. The deodorizing agent contains the photocatalyst of 5-50wt. % and the second component of 0.5-40wt. %. The deodorizing agent is used in a porous form obtained by sintering the mixture of its components. The deodorizing efficacy is improved by applying ultraviolet rays to the deodorizing agent, resulting in the retention of its efficacy for many hours.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or

application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's
decision of rejection]

[Date of requesting appeal against
examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998, 2003 Japan Patent Office

Specification

1. Title of the Invention:

Deodorant, Process for Producing Deodorant, Method of Deodorization, Deodorizing Apparatus, and Refrigeration Cycle Apparatus Provided with Deodorizing Apparatus

2. Claims:

1. A deodorant comprising an adsorbent and a photo-catalyst.
2. A deodorant comprising an adsorbent, a photo-catalyst and a second component containing at least one element of groups IIa, IIIa, IVa, Va, VIa, VIII, Ib, IIb, IIIb, and IVb.
3. The deodorant according to claim 1 or 2, wherein said adsorbent is at least one of activated carbon, alumina and silica, said photo-catalyst is at least one of TiO₂, SnO₂ and ZnO, and said second component contains at least one of Cu, Zn, La, Mo, V, Sr, Ag, Ba, Ce, Sn, Fe, W, Pt, Pd, Mg, and Al.
4. The deodorant according to any one of claims 1 to 3, wherein said deodorant contains 5 to 50 wt % of said photo-catalyst.
5. The deodorant according to claim 2 or 3, wherein said deodorant contains 0.5 to 40 wt % of said second component.
6. The deodorant according to any one of claims 1 to 5, wherein said deodorant formed is a porous state.
7. A process for manufacturing the deodorant according to any one of claims 1 to 6, wherein a mixture is sintered to form a porous state.
8. A method of deodorization, wherein the deodorant according to any one of claims 1 to 6 is irradiated with ultraviolet rays.
9. A deodorizing apparatus, wherein the deodorant according to any one of claims 1 to 6 is disposed around ultraviolet irradiation means placed in an air circulation pathway.

photo catalyst of TiO₂, SnO₂ or ZnO, prep. at T < 500°C; as discussion of hydrophobicity
based on peculiar. of Watanabe et al. TiO₂ catalyst. T too low to prod. anatase XL

10. A deodorizing apparatus, wherein ultraviolet irradiation means is placed in an air circulation pathway, the deodorant according to any one of claims 1 to 6 is placed upstream of said air circulation pathway, and an adsorbent is placed downstream of said air circulation pathway.

11. A refrigeration cycle apparatus such as a refrigerator and an air conditioner, comprising the deodorizing apparatus according to claim 10 or 11.

3. Detailed Description of the Invention:

(Field of the Industrial Application)

The present invention relates to a deodorant, a method of deodorization and a deodorizing apparatus used for a refrigeration cycle apparatus such as a refrigerator and an air conditioner, and also to a process of manufacturing a deodorant, and further to a refrigeration cycle apparatus provided with the deodorizing apparatus.

(Prior Art)

Conventionally, activated carbon is used as a deodorant for a refrigeration cycle apparatus such as a refrigerator and an air conditioner (for example, Japanese Utility Model Laid-Open No. 47-22566).

In addition, conventional means is also available that is provided with a photo-catalyst such as TiO_2 and irradiates this photo-catalyst with ultraviolet rays to decompose foul-smelling components contained in the air for deodorization.

Moreover, conventional means is also available that is equipped with an ozone generation device and an ozone reaction device, which generate ozone to thereby decompose foul-smelling components for deodorization (for example, Japanese Patent Laid-Open No. 61-93381, Japanese Utility Model Laid-Open No. 61-205381).

(Problems to be Solved by the Invention)

However, the above-mentioned conventional method using activated carbon has such a problem that a deodorization effect can be maintained only for a short time due to saturation of adsorption capacity of the activated carbon when foul-smelling gases are present at a high

concentration.

Furthermore, for the conventional method for deodorization by irradiating a photo-catalyst with ultraviolet rays, continuous irradiation of the photo-catalyst with ultraviolet rays is required and the photo-catalyst is provided on only one side of ultraviolet irradiation means, and thus reaction efficiency of the catalyst is insufficient, leading to a problem of low deodorization efficiency.

To solve these problems, an object of the present invention is to provide a deodorant with high deodorization efficiency and capable of maintaining deodorization effect for a long time, a process of production thereof, a deodorizing method and a deodorizing apparatus, as well as a refrigeration cycle apparatus provided with the deodorizing apparatus.

(Means for Solving the Problems)

To achieve the above-mentioned object, a deodorant according to the present invention is characterized by comprising an adsorbent and a photo-catalyst. In addition, the deodorant is characterized by comprising a second component containing at least one element of groups IIa, IIIa, IVa, Va, VIa, VIII, Ib, IIb, IIIb, and IVb. Furthermore, the deodorant features a porous structure.

In addition, to achieve the above-mentioned object, a process for manufacturing a deodorant according to the present invention is characterized in that a mixture of the components of the above-mentioned deodorant is sintered to form a porous state.

Also, to achieve the above-mentioned object, a method of deodorization according to the present invention is characterized by irradiation of the above-mentioned deodorant with ultraviolet rays.

Also, a deodorizing apparatus according to the present invention for achieving the above-mentioned object is characterized in that the above-mentioned deodorant is disposed around ultraviolet irradiation means placed in an air circulation pathway. Furthermore, the apparatus is characterized in that ultraviolet irradiation means is placed in an air circulation pathway, the above-mentioned deodorant is placed upstream of this air circulation pathway, and an adsorbent is placed downstream of the air circulation pathway.

Additionally, a refrigeration cycle apparatus according to the present invention for achieving the above-mentioned object is characterized by comprising the above-mentioned deodorizing apparatus.

In the deodorant according to the present invention, at least one of activated carbon, alumina and silica can be used as an adsorbent. Also, at least one of n-type semiconductors such as TiO₂, SnO₂ and ZnO can be used as the above-mentioned photo-catalyst. In addition, the above-mentioned second component desirably contains at least one of Cu, Zn, La, Mo, V, Sr, Ag, Ba, Ce, Sn, Fe, W, Pt, Pd, Mg, and Al. The second component may be a simple substance, or a compound of nitrates, oxides, chlorides or sulfates thereof.

A photo-catalyst used for the above-mentioned deodorant according to the present invention is desirably contained in an amount of 5 to 50 wt %. When the amount is less than 5 wt %, efficiency in decomposition of foul-smelling components is decreased, while exceeding 50 wt % lowers a total amount of an adsorbent, leading to a decrease in adsorption capacity.

The second component used for the above-mentioned adsorbent according to the present invention is desirably contained in an amount of 0.5 to 40 wt %. This is because when the amount is less than 0.5 wt %, efficiency of decomposition of foul-smelling components decreases, while exceeding 40 wt % relatively lowers the amounts of an adsorbent and a photo-catalyst, leading to decreases in decomposition activity and adsorption capacity.

The deodorant according to the present invention is desirably porous in the form of honeycomb, plate, net or pellet. This is because rendering it a porous structure permits air containing foul-smelling components to enter the deodorant and also makes large a contact area between the foul-smelling components and the deodorant.

A process for manufacturing the above-mentioned deodorant relating to the present invention comprises the step of sintering a mixture of the above-mentioned deodorant components according to the present invention; the sintering temperature is desirably 500°C or lower. The reason is that sintering at 500°C or lower provides a stable photocatalytic activity. Also, another process, a photo-catalyst or a mixture of a photo-catalyst and a second component may be carried on an adsorbent.

P. 7
Starting mat. = SnO_2
by dehydrated TiO_2

↑
Ex. 1 300°C

Raw material of the photo-catalyst used for the adsorbent, for example TiO_2 , includes titanium oxide, hydrated titanium oxides, titanium tetrachloride, titanium sulfate and organic titanium compounds.

The above-mentioned process for preparing a deodorant can involve the ordinarily used sedimentation methods, kneading methods, impregnating methods and evaporation solidification methods. Foul-smelling components decomposed and adsorbed by the deodorant include sulfur compounds, organic compounds and nitrogen compounds.

(Operation)

According to the above-mentioned deodorant containing an adsorbent and a photo-catalyst according to the present invention, foul-smelling component gases are adsorbed by the adsorbent and then irradiated with ultraviolet rays, that is to say, the photo-catalyst is irradiated with light of energy corresponding to a band gap or larger to thereby be excited, which generates electrons (or radicals) on a conduction band resulting in generation of holes (or radicals) in the valence band. These electrons and holes (or radicals) are dispersed in photo-catalyst particles reaching the surface, on which electrons are transferred between the surface and the foul-smelling components, thus decomposing the foul-smelling components. According to this deodorant according to the present invention, the foul-smelling component gases are adsorbed on the adsorbent and the photo-catalyst decomposes the foul-smelling components while the foul-smelling components are being adsorbed on the adsorbent. Therefore, as compared with the case where a photo-catalyst alone decomposes foul-smelling components, the decomposition efficiency is enhanced and also the adsorption efficiency can be kept for a long time resulting in an improved deodorization efficiency. In other words, irradiation of ultraviolet rays evaporates the foul-smelling components adsorbed in the adsorbent by means of its light energy, which reach pores in the photo-catalyst resulting in their decomposition.

Further addition of the above-mentioned second component to the deodorant enhances the decomposition efficiency of the photo-catalyst, thus making it possible to maintain deodorization efficiency for a long time.

Shaping the above-mentioned deodorant into a porous structure as discussed above increases a contact area between the foul-smelling components and the deodorant, thus enhancing deodorization efficiency.

Also, irradiation of the above-mentioned deodorant with ultraviolet rays can decompose foul-smelling components with a high decomposition efficiency, thus making it possible to provide a method of deodorization with a high deodorization effect.

In addition, according to the process of manufacturing a deodorant in which a mixture of the basic components of the above-mentioned deodorant is sintered to make porous, all foul-smelling components can be decomposed. On the other hand, when a deodorant is made by coating a photo-catalyst or a mixture of a photo-catalyst and a second component, of the foul-smelling components adsorbed in the adsorbent, the foul-smelling components adsorbed in the interior of the adsorbent in the absence of the photo-catalyst, etc. remain without decomposition because the photo-catalyst exists only on the surface of adsorbent.

A deodorizing apparatus, in which the above-mentioned deodorant is disposed around ultraviolet irradiation means, can utilize all ultraviolet rays for the deodorization reaction and thus improves deodorization efficiency.

In addition, according to the deodorizing apparatus in which the above-mentioned deodorant is placed in the upstream side and the adsorbent is placed in the downstream side, of decomposition products of foul-smelling components, relatively harmful substances, for example, including sulfur and alcohol, can be adsorbed in the downstream adsorption layer.

Furthermore, the refrigeration cycle apparatus of a refrigerator or an air conditioner equipped with this deodorizing apparatus can deodorize the air circulating in the apparatus with reliability.

(Examples)

Examples of the present invention will be described in the following.

(Example 1)

Examples discussed below show the test results on the adsorption capacities of prepared deodorants according to the present invention.

Example Deodorant 1

An aqueous solution in which 19 g of stannous oxide was dissolved was added to 100 g of hydrated titanium oxide (TiO_2 30%) and the solution was well mixed. A coating agent was prepared by adding distilled water to this mixed sol for dilution. An activated carbon honeycomb carrier (porous, $20 \times 45 \times 90$) was coated 3 to 5 times with this coating agent. After coating, the material was dried at 150°C . Deodorant 1 was prepared by sintering the material at 300°C for 2 hours after drying. This deodorant contained 30 wt % of TiO_2 and 10 wt % of SnO_2 with respect to the activated carbon carrier.

Example Deodorant 2

A coating agent was prepared by adding distilled water to 100 g of hydrated titanium for dilution. An activated carbon honeycomb carrier was coated 3 to 5 times with this coating agent. After the coating, the material was dried at 150°C . Adsorbent 2 was prepared by sintering the material at 300°C for 2 hours after drying. This adsorbent contained 30 wt % of TiO_2 with respect to the activated carbon carrier.

Example Deodorants 3 to 5

Deodorants 3 to 5 were prepared by varying the amount of stannous oxide added in the preparation of Deodorant 1. The contents of stannous oxide in the Deodorants are each as follows:

Deodorant 3 TiO_2 - SnO_2 (1 wt %)

Deodorant 4 TiO_2 - SnO_2 (5 wt %)

Deodorant 5 TiO_2 - SnO_2 (20 wt %)

Comparative Example Deodorant 1

In the preparation method of Deodorant 2 above, an activated carbon honeycomb carrier uncoated with hydrated titanium was taken as Comparative Example 1 of Deodorant.

Example Deodorants 6 to 20

Example Deodorants 6 to 20 were prepared using instead of stannous chloride, respectively, copper nitrate, lanthanum nitrate, ammonium molybdate, zinc sulfate, ferric chloride, ammonium metavanadate, strontium nitrate, phosphorus nitrate, chloroplatinic acid,

magnesium nitrate, palladium nitrate, aluminium nitrate, barium nitrate, cerium nitrate, and ammonium paratungstate.

Measurement of breakthrough time

The deodorants thus prepared were placed in a box type case and dimethyl sulfide containing a foul-smelling component (500 ppm simulation gas) was flowed through.

The simulation gas was flowed until the above-mentioned honeycomb-shaped deodorants reached saturation adsorption for deterioration, and then the deodorants were irradiated with ultraviolet rays at 250 nm using a 4 W xenon lamp. After the simulation gas was decomposed and desorbed, the simulation gas was again flowed and the outflow of dimethyl sulfide was analyzed with a gas chromatograph.

The ability of the deodorants was evaluated from the breakthrough times of dimethyl sulfide before and after irradiation. Thus, the longer the breakthrough time and the smaller the difference between before and after the irradiation, the higher the decomposition activity. The breakthrough time refers to the time when the amount of adsorption becomes plateau in a graph in which the horizontal axis represents time and the vertical axis the amount of foul-smelling component gas adsorbed (per gram of catalyst).

The measurements of the breakthrough time are given in Table 1 below.

[Table 1]

#1	Example Deodorants
#2	Breakthrough time (minute)
#3	Before light irradiation
#4	After light irradiation
#5	Comparative Example Deodorant 1
#6	(Take white space below)

As can be seen from Table 1, Deodorants 1 to 20 readily decomposed after light irradiation as compared with Comparative Example Deodorant 1, the amounts of decomposition being almost equivalent to those in the cases before light irradiation. This result shows that the

し、この脱臭剤の吸着能力を試験した結果について示したものである。

実施例脱臭剤 1

含水酸化チタン (TiO_2 30%) 100g に酸化第 1 銅 1g を溶かした水溶液を添加して、よく混合する。この混合ゾルに蒸留水を添加して希釈し、コーティング剤とする。このコーティング剤を活性炭ハニカム担体 (多孔質) (20×45×90) に 3~5 回の回数に分けてコーティングする。このコーティング後は 150℃ で乾燥する。乾燥後は 300℃ で 2 時間焼成して、脱臭剤 1 とした。この脱臭剤は、活性炭担体に対し、 TiO_2 が 30 重量%、 SnO_2 が 10 重量% 含有されているものである。

実施例脱臭剤 2

含水チタン 100g に蒸留水を添加して希釈し、コーティング剤とする。このコーティング剤を活性炭ハニカム担体に 3~5 回に分けてコーティングする。このコーティング後は 150℃ で乾燥する。乾燥後は 300℃ で 2 時間焼成して吸着剤 2

とした。この吸着剤は活性炭担体に対し、 TiO_2 を 30 重量% 含有している。

実施例脱臭剤 3~5

脱臭剤 1 の調整において、酸化銅の添加量を種々変えて脱臭剤 3~5 を調整した。それぞれの脱臭剤中の酸化銅の含有量は次の通りである。

脱臭剤 3 TiO_2 - SnO_2 (1 重量%)

脱臭剤 4 TiO_2 - SnO_2 (5 重量%)

脱臭剤 5 TiO_2 - SnO_2 (20 重量%)

比較例脱臭剤 1

上記脱臭剤 2 の調整法において、含水チタンをコーティングしない活性炭ハニカム担体を比較例脱臭剤 1 とした。

実施例脱臭剤 6~20

酸化第 1 銅の代りに、それぞれ硝酸銅、硝酸ランタン、モリブデン酸アンモニウム、硫酸亜鉛、酸化第 2 鉄、メタバナジン酸アンモニウム、硝酸ストロンチウム、硝酸リン、塩化白金酸、硝酸マグネシウム、硝酸パラジウム、硝酸アルミニウム、硝酸バリウム、硝酸セリウム、パラタングステン

- 11 -

酸アンモニウムを用いて実施例脱臭剤 6~20 を得た。

破過時間の測定

調整した上記脱臭剤を箱型ケースに設置し、箱型ケース内に脱臭ガス成分があるジメチルサルファイド (500ppm の模擬ガス) を流した。ハニカム状の上記脱臭剤に模擬ガスを飽和吸着に達するまで流して劣化させた後、4W のキセノンランプで 250nm の紫外光を照射させて、模擬ガスを分解、脱着させた後、再び模擬ガスを流して、ジメチルサルファイドの流出をガスクロマトグラフで分析した。

脱臭剤の能力は、光照射前後のジメチルサルファイドの破過時間により求めた。したがって、破過時間が長く照射前後の差の少ないほど分解活性が高いことになる。なお、ここにおいて破過時間とは、横軸に時間を取り、縦軸に脱臭成分ガスの吸着量 (触媒 1g 当り) のグラフをとった場合に、ある時間を境にして吸着量がプラトーになる場合の、その時間をいう。

- 12 -

表の番号処理

破過時間の測定結果を次の第 1 表に示す。

第 1 表

#1 実施例脱臭剤	#2 破過時間 (分)	#3 #4
1 TiO_2 - SnO_2	00 20 40 60 80 100	光照射前
2 TiO_2		光照射後
3 TiO_2 - SnO_2 (1%)		
4 TiO_2 - SnO_2 (5%)		
5 TiO_2 - SnO_2 (20%)		
6 TiO_2 - CuO		
7 TiO_2 - ZnO		
8 TiO_2 - Fe_2O_3		
9 TiO_2 - La_2O_3		
10 TiO_2 - MoO_3		
11 TiO_2 - V_2O_5		
12 TiO_2 - SrO		
13 TiO_2 - Ag_2O		

- 13 -

- 212 -

- 14 -

第1表

実施例脱臭剤		経過時間(分)					
		00	20	40	60	80	100
14	TiO ₂ -PtO	[図]					
15	TiO ₂ -PdO	[図]					
16	TiO ₂ -AgO	[図]					
17	TiO ₂ -Al ₂ O ₃	[図]					
18	TiO ₂ -BaO	[図]					
19	TiO ₂ -CeO ₂	[図]					
20	TiO ₂ -WO ₃	[図]					
比較例脱臭剤 1	#5	[図]					

(以下余白) #6

このような第1表から判るように、脱臭剤1~20は、比較例脱臭剤1に比べて光照射後の分解が著しく、光照射前の経過時間とほぼ同じとなった。このことから、本実施例に係る脱臭剤は、分解活性が高く、脱臭能力が大きいことが判る。しかも、脱臭能力が長時間維持できるものである。

- 15 -

光照射して吸着ガスを分解後にもう一度模擬ガスを吸着させたときの時間T₂を次の第2表に示す。T₁とT₂が同じであることから、はじめに吸着されたガスは光照射することですべて分解され、T₂ではT₁と同じ量のガスが吸着されていることがわかる。なお、吸着量は2% (対脱臭剤) であった。

第2表

# / 脱臭剤		#2 飽和時間 T (分)					
		00	20	40	60	80	100
実施例	#3	[図]					
脱臭剤21		[図]					
比較例	#4	[図]					
脱臭剤2		[図]					
実施例	#5	[図]					
脱臭剤22		[図]					

- 17 -

また、上記第1表によれば、脱臭剤に光触媒単独にコーティングした場合 (実施例脱臭剤2) に比べ、さらに第2成分を添加した方が、脱臭効果が高いことがわかる。

(実施例2)

この実施例では、脱臭剤の作成方法を終えて、作成された結果の吸着能力の試験をおこなった。

実施例脱臭剤21

被表面積1250 m²/gの活性炭と含水TiO₂ゾル (TiO₂ 30重量%含有) を混合し、これに粘着剤であるPVA (ポリビニルアルコール) を5重量%添加した。この混合物をハニカム状に成形した後、500℃で焼成し、実施例脱臭剤21とした。最終のTiO₂含有量は20重量%である。

この脱臭剤に悪臭の模擬ガス (ジメチルサルファイド500ppm) を流通させてガスを吸着させながら、出口ガスの濃度を分析した。出口ガスの濃度が500ppmになる時間を測定し、これを飽和時間Tとした。はじめにかかった時間T₁と、

- 16 -

比較例脱臭剤2

市販の活性炭ハニカムに含水TiO₂ゾル (TiO₂ 30重量%含有) を含浸によりコーティングした。これを500℃で焼成し比較例脱臭剤2とした。最終のTiO₂含有量は20重量%である。含有して上記実施例脱臭剤21と同じ重量だけこの脱臭剤を用いて、前記実施例脱臭剤21における操作と同様の方法により飽和時間T₁とT₂を測定した。T₁の場合の飽和吸着量は2%であった。さらにT₂測定後に光照射して吸着ガスを分解後、模擬ガスを吸着させT₂を測定した。T₁、T₂の場合の飽和吸着量は1.5%であった。T₁、T₂、T₃を次の第2表に示す。T₁に比較して、T₂、T₃が減少していることから、一度ガスを吸着させてこれを分解した後は、吸着量が比較例脱臭剤2では減っていることが判る。またT₁とT₂が同じであることから、この脱臭剤中には常に定量のガスが光照射では分解されずに残存していることが判る。これは、活性炭ハニカムに光触媒成分をコーティングすると、光触媒が存在し

- 18 -

deodorants relating to the present embodiments have high decomposition activities and large deodorization capacities. Also, they can maintain the deodorization capacities for a long time.

In addition, Table 1 also indicates that the cases with further addition of second components exhibit higher deodorization effects than the case where a deodorant is coated with a photo-catalyst alone (Example Deodorant 2).

(Example 2)

In this example, prepared deodorants were tested for the adsorption capabilities thereof after completion of the method for preparing the deodorant.

Example Deodorant 21

Activated carbon with a specific surface area of $1250 \text{ m}^2/\text{g}$ was mixed with hydrated TiO_2 sol (TiO_2 content of 30 wt %) and to this was added 5 wt % of PVA (polyvinyl alcohol), an adhesive. This mixture was made honeycomb-like, and then was sintered at 500°C to yield Example Deodorant 21. The final content of TiO_2 was 20 wt %.

A foul-smelling simulation gas (dimethyl sulfide 500 ppm) was passed through this deodorant, and while adsorbing the gas the concentration of the gas at the outlet was analyzed. The time when the outlet gas reached a concentration of 500 ppm was determined. This was taken as the saturation time T . Table 2 below shows the first required time T_a and the time T_1 when the simulation gas was once again adsorbed after the adsorption gas was decomposed by light irradiation. The equivalence of T_a and T_1 shows that the initially adsorbed gas was decomposed by light irradiation and the amount of gas adsorbed at T_1 was the same as that at T_a . In addition, the amount of adsorption was 2 % (relative to that of the deodorant).

[Table 2]

#1	Deodorants
#2	Saturation time T (minute)
#3	Example Deodorant 21
#4	Comparative Example Deodorant 2
#5	Example Deodorant 22

Comparative Example Deodorant 2

A commercially available activated carbon honeycomb was coated with hydrated TiO_2 sol (TiO_2 content of 30 wt %) by impregnation. This was sintered at 500°C to give Comparative Example Deodorant 2. The final content of TiO_2 was 20 wt %. Using this deodorant in the amount equivalent to that of Example Deodorant 21 above, the saturation times T_a and T_1 were measured by means of the same method as in Example Deodorant 21 above. For the T_a , the percentage of the saturation adsorption amount was 2 %. Further, after T_1 measurement, the deodorant was irradiated with light to decompose the adsorption gas and then was allowed to adsorb the simulation gas to measure T_2 . For the T_1 and T_2 , the percentages of the saturation adsorption amount were 1.5 %. Table 2 shows T_a , T_1 , and T_2 . Decreases of T_1 and T_2 compared with T_a indicate that after decomposition of the gas once adsorbed the amount of adsorption is decreased in Comparative Example Deodorant 2. Also, the equivalence of the T_1 and the T_2 shows that a constant amount of gas remains in this deodorant without decomposition by light irradiation. This is because coating of an activated carbon honeycomb with a photo-catalyst generates an activated carbon portion without the photo-catalyst, while due to the mixture of the photo-catalyst and the adsorbent being made honeycomb-like in Example Deodorant 21 above, the photo-catalyst uniformly contacts the adsorbent to be able to reliably decompose the foul-smelling gas components adsorbed in the adsorbent.

Example Deodorant 22

Activated carbon and hydrated TiO_2 sol were mixed as in the case of Example Deodorant 21 and to this was added PVA to yield slurry. This slurry was applied to a wire gauze and the slurry applied gauze was subjected to drying, followed by sintering at 500°C to give a plate-like deodorant. The saturation times T_a and T_1 of this deodorant were measured using the same amount and method as in Example Deodorant 21. The percentage of the saturation adsorption amount was 2 %. The T_a and T_1 are shown in Table 2. Table 2 indicates that the deodorant with a plate-like shape offers an effect similar to one with a honeycomb-like shape of Example Deodorant 21.

So far, honeycomb and plate shapes of deodorants were discussed in the examples and the

deodorant can also be made pellet-like. In this case, a plurality of pellet-like deodorants are placed in a given container and deodorization is conducted by passing a foul-smelling gas through this container.

(Example 3)

This example will discuss an example of the deodorizing apparatus constructed by disposing the above-mentioned deodorant around ultraviolet irradiation means.

Figure 1 shows a cross-sectional view of an example of the deodorizing apparatus.

Referring to Figure 1, an ultraviolet ray lamp 2 is placed in a box type deodorization case 1 as ultraviolet irradiation means. This ultraviolet ray lamp 2 is disposed at a place of a pathway for externally introduced air. In the upstream and downstream sides of this ultraviolet ray lamp 2, and thus in the front and back of the ultraviolet ray lamp 2, a deodorant layer 3 having placed the above-mentioned deodorant therein is disposed. A suction fan 4 is placed downstream of this deodorant layer 3.

In a deodorizing apparatus configured like this, as the suction fan 4 rotates, air A containing a foul-smelling gas is passed through the deodorant layer 3 and the foul-smelling gas components are adsorbed and then decomposed by the action of the ultraviolet ray lamp 2. As a result, deodorized air C is discharged outside the system.

According to the above-mentioned example, ultraviolet rays from the ultraviolet ray lamp 2 can be effectively utilized in the deodorant layer disposed in its front and back, and so deodorization efficiency is improved. Also, foul-smelling components can be reliably adsorbed and decomposed and deodorization effect can be maintained for a long time because the deodorizing layer 3 is doubly placed.

(Example 4)

In this example, an example of the deodorizing apparatus having disposed an adsorbing layer 4 downstream of the above-mentioned deodorant 3 will be described. Figure 2 shows a cross-sectional view of an example of the deodorizing apparatus.

Referring to Figure 2, descriptions are omitted for the same portions as those in Figure 1 by denoting the same reference numerals. A deodorizing apparatus shown in Figure 2 disposes

the above-mentioned deodorant layer 3 downstream of the ultraviolet ray lamp 2 and further disposes an adsorbing layer 20 downstream of the deodorant layer 3. In this example, the photo-catalyst of the deodorant layer 3 is excited by the irradiation via the ultraviolet ray lamp 2 to decompose foul-smelling components, thereby generating decomposition gas B. This decomposition gas B is almost completely adsorbed in the adsorbing layer 4 in the downstream side to yield reliably deodorized air C.

Sulfur compounds, nitrogen compounds, organic compounds are contained in the air as foul-smelling components, which are decomposed in the deodorant layer 3 as was discussed above. While these gases generated after the decomposition do not have foul smells, they are harmful in some cases. Setting up an adsorbing layer 20 in the downstream side can almost completely adsorb the decomposition products of the foul-smelling components. Therefore, complete deodorization is achieved.

In addition, irradiation by the ultraviolet ray lamp 2 can be intermittently lighted, continuously lighted, or lighted artificially from outside.

Next, deodorization performance was examined using the deodorizing apparatus described in Figure 2 above. This examination used a simulation gas for a foul-smelling gas (dimethyl sulfide 500 ppm - N₂). Figure 3 shows the result.

As shown in Figure 3, passage of the simulation gas through the air deodorizing apparatus increases the concentration of the simulation gas with time, and eventually the simulation gas flows out due to adsorption saturation. The gas after the flowing out was analyzed by gas chromatograph. Then, when irradiation was carried out by the ultraviolet ray lamp, as shown in Figure 2, the simulation gas at the outlet of the adsorbing layer did not flow out for a long while, indicating that the deodorization performance of the deodorizing apparatus based on the example is good.

(Effect of the Invention)

As discussed above, a deodorant containing an adsorbent and a photo-catalyst according to the present invention can adsorb foul-smelling component gases and then decompose them and thus can improve the deodorization efficiency and maintain the deodorization effect for a

long while.

In addition, the present invention to which a second component, which improves the photo-catalyst activity, is added, further improves the decomposition efficiency of foul-smelling components and can maintain the deodorization effect for a long while.

Also, the present invention formed by making porous the above-mentioned deodorant renders the passage of air into the deodorant good and also enlarges the contact area between the foul-smelling component gases and the deodorant, thus enhancing the deodorization effect.

In addition, the present invention formed by making porous via the sintering of a mixture of each component of the deodorant mixes an adsorbent with a photo-catalyst uniformly, and therefore can completely decompose the foul-smelling components adsorbed.

Also, the method of deodorization according to the present invention that irradiates the above-mentioned deodorant with ultraviolet rays, can efficiently decompose and deodorize foul-smelling component gases for a long while.

Also, the present invention that disposes the above-mentioned deodorant around ultraviolet irradiation means placed in the air circulation pathway, enlarges the area of the deodorant irradiated with ultraviolet rays, leading to improvement in deodorization efficiency.

Also, the deodorizing apparatus according to the present invention that disposes the above-mentioned deodorant upstream of the air circulation pathway and disposes the adsorbent in the downstream side, can almost completely remove the decomposition products of foul-smelling component gases decomposed by the adsorbent by means of the adsorbent, thus can conduct complete deodorization.

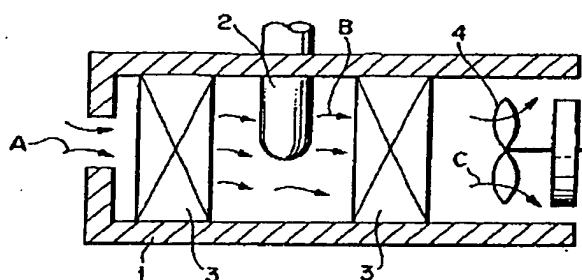
Furthermore, the present invention relating to refrigeration cycle apparatuses provided with the above-mentioned deodorizing apparatus such as a refrigerator and an air conditioner, can completely deodorize these apparatuses and thus facilitate their utilization.

4. Brief Description of the Drawings:

Figure 1 shows a cross-sectional view of an example of the deodorizing apparatus according to the present invention, Figure 2 shows a cross-sectional view of another example of

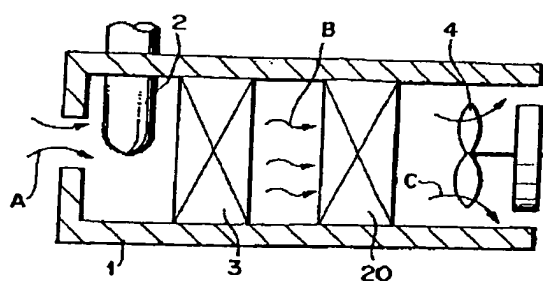
the deodorizing apparatus, and Figure 3 shows a graph that indicates the result of the deodorization performance studied using the apparatus shown in Figure 2.

FIG. 1



- | | |
|--------------------------------|----------------------|
| 1: Box type deodorization case | A: foul-smelling gas |
| 2: Ultraviolet ray lamp | B: Decomposition gas |
| 3: Deodorant layer | C: Deodorized air |
| 4: Suction fan | |

FIG. 2



20 ... Suction layer

FIG. 3

